

407605



407605

Int. Cl.: C04B, H01L//H04R

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por

PERFECCIONAMIENTOS EN COMPOSICIONES PIEZOELECTRICAS

Solicitante : D. Jorge Osvaldo CIARRAPICO  
Nacionalidad : Argentina  
Residencia : BUENOS AIRES Argentina  
Domicilio : Terrada 2682  
Prioridad : Solicitud de patente argentina Acta bº 239 367  
de 1.12.1971

407605

MEMORIA DESCRIPTIVA



13 SEP 1974

La presente invención se refiere a una composición piezoeléctrica y más concretamente a un material cerámico ferroeléctrico y se extiende a los artículos manufacturados que comprenden a dichos materiales como sus elementos activos, tales como por ejemplo, transductores electromagnéticos.

5

En especial, la invención se refiere a materiales cerámicos policristalinos, cuyos constituyentes principales están seleccionados de los sistemas binarios, titanato de plomo-circonato de plomo y titanato de plomo-estannato de plomo y el sistema ternario circonato de plomo-titanato de plomo-estannato de plomo.

10

Los materiales cerámicos ferroeléctricos han alcanzado gran importancia en los años recientes, como reemplazantes de los cristales en diversas aplicaciones de transductores, tales como la producción, medición y detección de sonido, choques, vibraciones, presiones, etc., debido a su menor costo de producción y a su mayor duración bajo condiciones atmosféricas diversas.

15

Uno de los materiales más prácticos para este propósito es el titanato-circonato de plomo, el cual es un material policristalino formado por una solución sólida de circonato de plomo (fórmula  $PbZrO_3$ ) y titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ).

20

El circonato-titanato de plomo posee ciertos rangos de su composición, propiedades eléctricas y mecánicas muy favorables; especialmente cuando está electrostáticamente polarizado, posee un alto acoplamiento electromecánico.

25

Los materiales del sistema binario estannato de plomo-titanato de plomo ( $PbSnO_3$ - $PbTiO_3$ ) y del sistema ternario circonato de plomo-titanato de plomo-estannato de plomo ( $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  -  $PbSnO_3$ ) son similares en su estructura y propiedades al circonato-titanato de plomo. Dentro de ciertos rangos de composición, los miembros de estos sistemas poseen propiedades ferro-eléctricas notables que los hacen útiles para el mismo campo de aplicaciones

30

407605

-3-



que las cerámicas de circonato-titanato de plomo

Más particularmente, la presente invención se refiere a cerámicas policristalinas mejoradas, que consisten esencialmente en soluciones sólidas de titanato de plomo, por lo menos otro compuesto de plomo seleccionado del grupo que consiste en circonato de plomo y estannato de plomo, agregados de por lo menos un metal alcalinotérreo del grupo que consiste en calcio, estroncio y/o bario, los cuales substituyen alrededor de 1 a 30 átomos % del plomo en el titanato, circonio y/o estannato de plomo, pudiendo incluir como agregados menores uno o varios metales del grupo que incluye cromo, uranio, magnesio, hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, telurio, tantalio, torio y tierras raras.

La presente invención se extiende también a los artículos manufacturados con dicha composición, tales como los transductores electromecánicos que utilizan nuevas composiciones.

El objeto fundamental de la presente invención es proveer nuevos y mejorados materiales cerámicos piezoeléctricos.

Más particularmente, el objeto de esta invención es proveer materiales cerámicos policristalinos caracterizados por alta constante dieléctrica relativa y respuesta piezoeléctrica y un bajo factor de disipación.

Otro objeto de la invención es proveer materiales poco susceptibles a la variación de sus propiedades por efecto del tiempo o la temperatura.

Estos y otros objetos de esta invención serán fácilmente comprensibles para los entendidos en la materia, de acuerdo con la presente memoria descriptiva y con las figuras que se acompañan en los dibujos a título de ejemplo no limitativo y en las que:

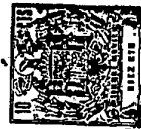
La fig. 1 es una perspectiva de un transductor electromecánico cuyo elemento activo es una de las composiciones comprendidas dentro del alcance de la invención.

La fig. 2 es una vista lateral del transductor de la fig. 1.

407605

-4-

13 OCT.



65

La fig. 3 es un diagrama ternario de composición de los materiales básicos utilizados en la presente invención.

En las distintas figuras las partes iguales o equivalentes tienen referencias iguales o similares.

70

Como puede verse en los dibujos, 1 designa al cuerpo cerámico electrostáticamente polarizado en la forma que se verá más adelante; 2 y 3 son los electrodos metálicos de contacto con las caras planas del cuerpo cerámico 1; 4 y 5 son los terminales conductores en contacto eléctrico con los electrodos 2 y 3 respectivamente.

75

Como se sabe, los transductores electromecánicos operan de manera de convertir una energía eléctrica aplicada, en energía mecánica o viceversa; por tanto, si el cuerpo cerámico 1 es sometido a un esfuerzo mecánico, la deformación resultante generará una diferencia de potencial que aparecerá a través de los conductores 4 y 5 alternativamente; una tensión eléctrica aplicada entre dichos terminales producirá una deformación mecánica en el cuerpo cerámico 1.

80

85

Debe interpretarse el término "transductor electromecánico" tal como se usa en esta descripción, en su sentido más amplio incluyendo dispositivos para el control de frecuencia, filtros piezoeléctricos, generadores de ultrasonidos, encendedores a gas por chispa y todo lo similar.

90

Todas las composiciones posibles de los constituyentes principales de la presente invención (titanato de plomo, circonato de plomo-extannato de plomo) están representadas en el diagrama ternario de la fig. 3. Sin embargo, no todas ellas son ferroeléctricas, o muchas son electromecánicamente activas en muy pequeño grado. En el referido diagrama ternario están incluidas dentro del área definida por los puntos A,B,C,D las composiciones que pueden ser consideradas substancialmente utilizables para fines prácticos; y dentro del área definida por los puntos E,F,G,H quedan incluidas

95



100x

las composiciones consideradas como formas preferidas de realización de la presente invención, de las cuales es posible obtener las formas modificadas por sustitución de un cierto porcentaje de átomos de plomo por los elementos antes mencionados. En dicho diagrama ternario de la fig. 3, el vértice M corresponde al zirconato de plomo ( $ZrO_2 \cdot Pb$ ), el N al estannato de plomo ( $SnO_2 \cdot Pb$ ) y P al tita-nato de plomo ( $TiO_2 \cdot Pb$ ).

105

El elemento más satisfactorio para la preparación de las composiciones cerámicas de la presente invención, el cual se describirá a continuación, puede sufrir modificaciones sin apartarse por ello del alcance de la misma.

110

Las materias primas, por ejemplo el óxido de plomo, óxido de circonio, óxido de titanio y óxidos o carbonatos de los constituyentes agregados, substancialmente puros, son mezclados por molienda seca o húmeda para obtener mezclas homogéneas y reducción del tamaño de partículas. Durante la molienda debe evitarse la contaminación con materias extrañas provenientes del molino o de los medios de molienda. Luego de ser secada (en caso de molienda húmeda) y homogeneizada nuevamente, la mezcla es calcinada o presintetizada a temperaturas en el ámbito de aproximadamente 800 a 1000 C., evitando durante el calentamiento la pérdida de óxido de plomo por evaporación mediante apropiada cobertura.

115

120

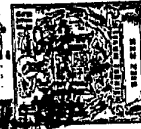
Posteriormente a su enfriamiento, se muele el producto hasta obtener muy pequeño tamaño de partículas, quedando listo para su conformación por prensado, extrusión o similar, previa adición, en caso necesario, de los agentes aglomerantes y lubricantes conocidos en la técnica, de acuerdo con los procedimientos cerámicos convencionales.

125

Las piezas conformadas son horneadas hasta obtener su vitrificación a temperaturas entre los 1200 a 1400 C aproximadamente, según su composición. Finalmente se aplican los electrodos a las caras opuestas de los elementos cerámicos y se los polariza

407605<sup>6-</sup>

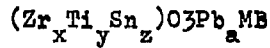
13 OCT



mediante la aplicación de un campo electrostático entre los electrodos.

130

La fórmula empírica general de las composiciones previstas en la presente invención puede representarse así:



$$x = 0 \text{ a } 0,90$$

$$y = 0,10 \text{ a } 0,60$$

135

$$z = 0 \text{ a } 0,65$$

$$a = 0,99 \text{ a } 0,70$$

$$b = 0,01 \text{ a } 0,30$$

$$a + b = x + y + z = 1,00$$

M = metales constituyentes secundarios.

140

Con carácter ilustrativo de la presente invención y sin que ello implique limitar sus alcances, se dan como ejemplo una serie de composiciones que constituyen formas preferidas de realización de la misma, acompañándose en la Tabla I su constante dieléctrica relativa K a 1 kc/s, su factor de disipación porcentual D y su coeficiente piezoeléctrico de acoplamiento k, el cual es una constante dimensional del material que puede definirse como la raíz cuadrada de la relación de la energía eléctrica de salida de la energía mecánica de entrada.

145

TABLA I

150

Ej. n.º      Fórmula empírica

Ej. n.º	Fórmula empírica	Const Dielec.	Factor disip.	Coef. acopl.
		K	D	k
1	$Pb_{0,95} Sr_{0,05} (Zr_{0,54} Ti_{0,46})_3$ + 3% Sn peso Nb 2 5	1301	2,14	0,362
2	$Pb_{0,95} Sr_{0,05} (Zr_{0,54} Ti_{0,46})_3$ - 0,2% en peso de la 2 3	780	0,88	0,383

155

407605 -7-



160

3	$Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$ -1% en peso $Pb_2O_3$	1455	1.80	0,490
4	$Pb_{0,95}Ga_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ - -0,7% en peso $Cr_2O_3$	942	2,20	0,345
5	$Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$ - 1% en peso $U_2O_3$	574	1,4	0,42
6	$Pb_{0,99}Th_{0,01}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,99}$ $Ni_{0,01}O_3$	1325	0,00	0,45
7	$Pb_{0,99}Th_{0,005}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$	1415	1.5	0,52
8	$Pb_{0,875}Sr_{0,125}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$	1300	No det.	0,50

165

170

Mediante la Tabla precedente resulta evidente que las composiciones dadas como ejemplo están caracterizadas por constantes dieléctricas relativamente altas y buenos coeficientes de acoplamiento. Los factores de disipación dados en la Tabla para una frecuencia de 1 Kc/s son mucho menores a frecuencias mayores.

175

Las composiciones de la presente invención se caracterizan también por la pequeña variación de sus características sobre una amplia gama de temperaturas (desde -60°C a 140°C) y por sus excelentes características de envejecimiento mediante las cuales se obtiene una substancial estabilidad a lo largo del tiempo, como se hace evidente de la Tabla II que se muestra a continuación donde se comparan las características de envejecimiento de una composición no modificada de titanato circonato de plomo con una de las composiciones propias de la invención:

180

185

composición	tiempo semanas	constr. dieléctr.	coef. acopl.
$Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$	16	-4,2%	-1,9%

407605 -8-

48 01  
48 SET. 1971



$Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$  - 0,75% en peso  
de  $Ce_2O_3$

16

0,2%

0,27%

190

Es obvio señalar que en la presente invención cabrán cuantas variantes de realización como sean posibles sin que se altere la esencia de la misma.

- - - - -

195

NOTA: Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta señalar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

200

1 - Perfeccionamientos en composiciones piezoeléctricas caracterizados por comprender, en combinación, un material en forma de solución sólida, consistente esencialmente en composiciones seleccionadas de un diagrama ternario cuyos vértices corresponden a circonato de plomo, estannato de plomo y titanato de plomo, respectivamente, incluyendo sus composiciones límites binarias, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en cromo, uranio, magnesio, hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, telurio, tantalio, propio y tierras raras.

205

210

2 - Perfeccionamientos, según reivindicación 1a caracterizados por el hecho de que el material bajo forma de solución sólida se halla constituido por un cuerpo cerámico dieléctrico, consistente esencialmente en circonato de plomo, titanato de plomo y, electivamente, estannato de plomo, donde de 1 a 30 átomos por ciento del plomo en dichos compuestos, está reemplazado con por lo menos uno de los elementos del grupo consistente en cromo, uranio, magnesio, hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto,

A

407605

407605



215

niobio, telurio, tantalio, torio y tierras raras.

3 - Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1 a 4 caracterizados porque el material se revela como bajo apariencia de una solución sólida que responde a la forma empírica general:

:  $(Zr_x Ti_y Sn_z) O_3 P b_a M_b$ , donde:  $x = 0, \text{ a } 0,90$ ;  $y = 0,10 \text{ a } 0,60$ ;

220

$z = 0, \text{ a } 0,65$ ;  $a = 0,99 \text{ a } 0,70$ ;  $b = 0,01 \text{ a } 0,30$  y M representa metales constituyentes secundarios, y en la que:  $a + b = x + y + z = 100$ .

4 - Perfeccionamientos, según reivindicaciones de 1 a 3 caracterizados por el hecho de que el material bajo apariencia de solución sólida conforma el cuerpo de un elemento transductor.

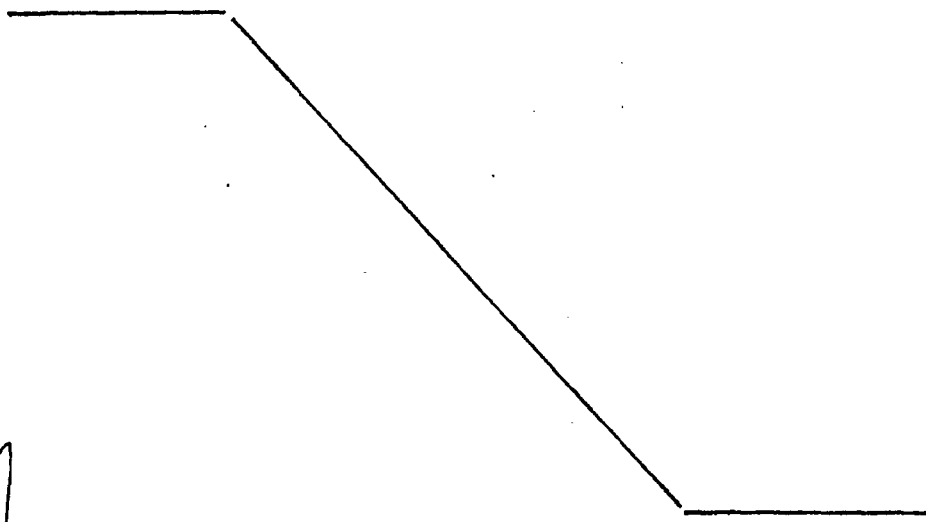
225

5 - Perfeccionamientos, según reivindicaciones de 1 a 4 caracterizados porque el material constituye el producto de la reacción a alta temperatura, de una mezcla consistente esencialmente en circonato de plomo, titanato de plomo y, opcionalmente, estannato de plomo y por lo menos un elemento seleccionado del

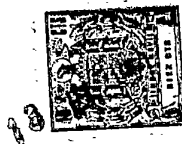
230

grupo consistente en cromo, uranio, magnesio, hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, telurio, tantalio, torio y tierras especiales raras.

6 - PERFECCIONAMIENTOS EN COMPOSICIONES PIEZOELECTRICAS.



*[Handwritten signature or initials]*



235

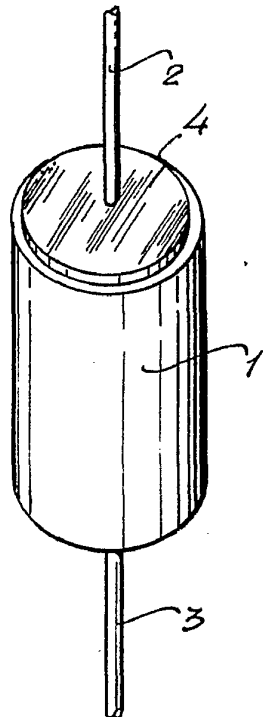
Todo según se describe en la presente memoria que consta de diez hojas foliadas y escritas por una cara con doscientas treinta y seis líneas y dibujos anexos.

Madrid 13 Octubre, 1972

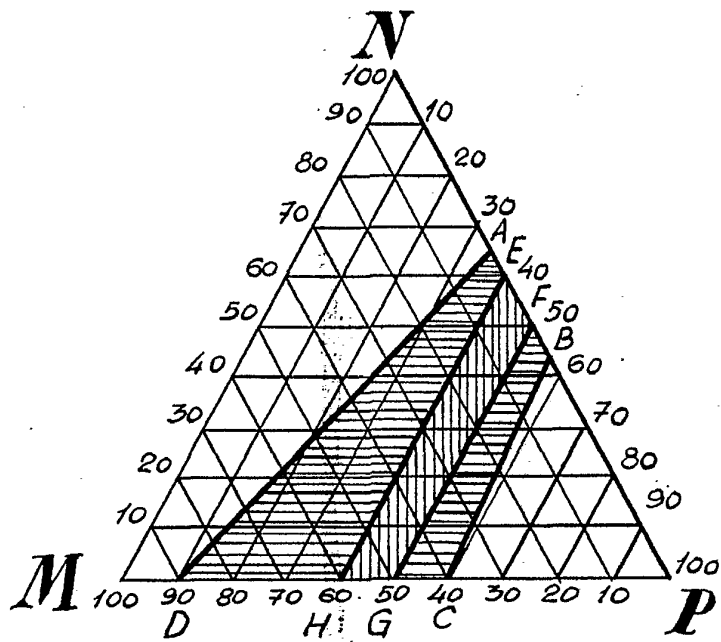
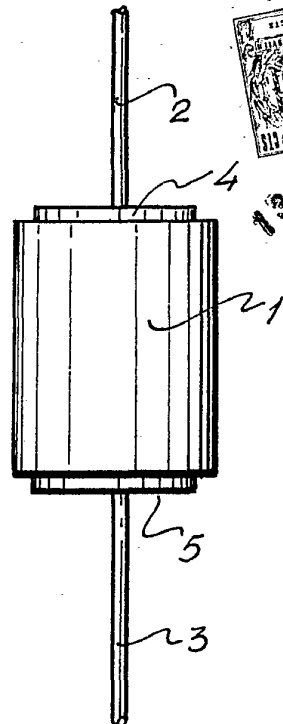
Pa.º

D. JORGE OSVALDO CIARRAPICO 407605 HOJA UNICA

**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

ESCALA VARIABLE

MADRID 15/2/1972

